

Технологія приготування поглинального розчину на основі хінгідрону для очистки газів від сірководню

Досліджено вплив умов приготування поглинального розчину для очистки газів від сірководню на хемосорбційні властивості абсорбентів щодо сірководню. Показано, що активність адсорбенту підвищується якщо на заміну хінгідрону як окисника хемосорбованого сірководню використовувати продукт його олігомеризації, вихід якого залежить від співвідношення хінгідрон : луг і наявності кисню в реакційній системі.

сірководень, хемосорбція, хінгідрон

Досвід застосування поглинальних розчинів на основі хінгідрону в мокрих методах очистки газів від сірководню показав, що їх хемосорбційні властивості залежать від умов приготування абсорбенту: співвідношення між компонентами поглинального розчину, часу витримання розчину від приготування до застосування у технологічному процесі очистки газів, температури приготування тощо.

Проведені дослідження та аналіз літературних джерел показують, що в лужному розчині хінгідрон зазнає олігомеризації. Утворений олігомер хінгідрону – це полімер гомологічна суміш, що складається з компонентів з різними молекулярними масами, які мають дещо відмінний хімічний склад (містять різну кількість фрагментів хінонової та бензольної структури, а також радикальних фрагментів), а тому характеризуються різною величиною окисно – відновного потенціалу, тобто мають відмінні окисні властивості. Очевидно, можна встановити такі умови приготування поглинального розчину, за яких олігомеризація хінгідрону буде проходити контрольовано з утворенням продукту з максимальною окисною здатністю і забезпечить максимальну хемосорбційну здатність цього розчину.

Приготування поглинального розчину проводили в два етапи: попередня олігомеризація хінгідрону, доведення концентрації лужного компонента до робочої. Олігомеризацію хінгідрону здійснювали за різних співвідношень між ним та лужним компонентом в розчині, часу їх взаємодії, за аерації чи без неї, за різних температур. Визначення активності продукту олігомеризації хінгідрону як окисника хемосорбованого сірководню проводили за однакових умов на установці, основним апаратом якої був протитечійний абсорбер – скруберна камера з ковшоподібними диспергуючими пристроями (розбризкувачами) діаметром 0,5 і довжиною 0,7 м. Хемосорбцію сірководню із його суміші з повітрям здійснювали поглинальним розчином, який містив (кг/м³): хінгідрон у вигляді олігомеру – 1; карбонат натрію – 10; Na₂S₂O₃-200. Параметри проведення процесу: витрати сірководневої повітряної суміші та поглинального розчину – $2,2 \cdot 10^{-3}$ і $2 \cdot 10^{-5}$ м³/с відповідно; парціальний тиск сірководню в газовій суміші на вході в абсорбер – 1013 Па; лінійна швидкість кінців розбризкувачів – 3 шт.; температура – 295 К.

Для дослідження готували реакційні розчини, в яких концентрація лугу була постійною, а хінгідрону змінною. Кількість рідкої фази була такою, щоб маса хінгідрону в ній завжди дорівнювала $2 \cdot 10^{-2}$ кг, бо стільки необхідно для подальшого приготування $2 \cdot 10^{-2}$ м³ розчину з зазначеною концентрацією. Частина концентрованих розчинів витримували у закритих, а решту у відкритих ємностях протягом п'яти діб.

Після цього для приготування робочих поглинальних розчинів їх розводили водою та додавали гідрокарбонат і карбонат натрію до концентрації останнього 10 кг/м^3 . В першій серії дослідів вивчали вплив мольного співвідношення гідроксид натрію : хінгідрон під час олігомеризації хінгідрону на хемосорбційні властивості поглинального розчину (табл.1).

Таблиця 1 - Вплив мольного співвідношення компонентів на хемосорбційні властивості поглинального розчину

Поглиналий розчин, $10^4, \text{ м}^3$	Гідроксид натрію у розчині, $10^4, \text{ кг}$	Гідроксид натрію:хінгідрон, моль:моль	Ступінь хемосорбції сірководню, %
2	7,3	1:1	61,5; 62,5
3	11,0	1,5:1	72,9; 73,8
4	14,6	2:1	79,5; 80,3
5	18,3	2,5:1	79,6; 80,4
6	22,0	3:1	78,1; 77,6
10	36,5	5:1	74,6; 75,5
2	7,3	1:1	54,1; 55,9
3	11,0	1,5:1	62,3; 63,7
4	14,6	2:1	69,2; 70,1
5	18,3	2,5:1	70,0; 69,3
6	22,0	3:1	66,7; 66,1
10	36,5	5:1	63,5; 64,0

У дослідах 1-6 під час олігомеризації хінгідрону кисень присутній, у 7-12 – розчин ізольовано, доступу кисню немає. Можна бачити, що на активність (хемосорбційні властивості) поглинального розчину мають вплив як співвідношення компонентів, так і наявність кисню під час олігомеризації хінгідрону. За мольного співвідношення від 2,0 до 2,5 і в присутності кисню активність поглинального розчину сягає максимальних значень, що пояснюється глибоким протіканням процесу олігомеризації.

З метою встановлення кількісних характеристик впливу кисню на даний процес проведено серію дослідів, в якій змінними факторами були інтенсивність та час барботування повітря через лужно-хінгідронний поглинальний розчин. Для цього були приготовані проби (по $4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ кожна) з однаковим вмістом луку ($1,46 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$) та хінгідрону ($2 \cdot 10^{-2} \text{ кг}$), що відповідає мольному співвідношенню компонентів 1:1. Одразу після змішування інгредієнтів через розчин барботували повітря із заданою витратою протягом різного часу. Далі розчин переносили у закриту ємність з метою припинення доступу кисню та витримували стільки часу, щоб загальна тривалість процесу полімеризації тривала 5 діб. Вказаний термін був визначений на підставі попередніх досліджень. З кожної проби готували поглинальний розчин, яким здійснювали хемосорбцію сірководню за тих же умов, що і в першій серії дослідів.

У табл. 2 наведено результати досліджень впливу часу барботування і витрат повітря під час олігомеризації хінгідрону на хемосорбційну здатність поглинального розчину. У дослідах 10-11 поглинальний розчин готували з реакційного зразку після барботування. Можна бачити, що із збільшенням питомої витрати повітря активність поглинального розчину зростає до певної межі, а надалі не змінюється. Так, для питомої витрати повітря $2,4 \text{ м}^3/\text{кг}$ хінгідрону (витрата повітря $1,67 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3/\text{с}$) ступінь хемосорбції становить майже 76 %, а для $7,2 \text{ м}^3/\text{кг}$ – майже 80 %. Чим більша витрата

повітря на барботування, тим швидше досягається максимальна активність олігомеризованого хінгідрону, але зростає питома витрата повітря. Результати досліджень вказують на те, що процес полімеризації повністю не закінчується при припиненні барботування.

Порівняння результатів досліджень процесу полімеризації хінгідрону за умови вільного доступу кисню до розчину і барботування повітрям показує, що для даного процесу не обов'язковий барботаж повітря через розчин. За п'ять діб витримання лужного хінгідронного розчину у широкій відкритій посудині хінгідрон набирає майже такої активності як і при барботуванні повітрям.

Таблиця 2 - Вплив часу барботування і витрат повітря на хемосорбційну здатність поглинального розчину

Витрата повітря, $10^6, \text{м}^3/\text{с}$	Питома витрата повітря, $\text{м}^3/\text{кг}$ хінгідрону	Тривалість барботуванн я, год.	Ступінь хемосорбції сірководню, %
1,67	2,4	8	76,1; 75,8
	7,2	24	80,3; 79,9
	21,6	72	80,7; 80,4
3,33	4,8	8	77,2; 76,6
	14,4	24	80,1; 80,5
	28,8	72	80,4; 80,9
8,35	6,0	4	78,1; 78,4
	12,0	8	80,3; 80,9
	36,0	24	80,7; 81,3
	12,0	8	78,3; 78,7
	36,0	24	79,4; 79,8

Дослідження впливу лужних компонентів гідроксиду, гідрокарбонату і карбонату натрію на процес олігомеризації хінгідрону здійснювали за таких сталих параметрів: мольне співвідношення лужний компонент : хінгідрон дорівнює 2,5; час барботування 24 год.; час олігомеризації 5 діб; питома витрата повітря $7,2 \text{ м}^3/\text{кг}$ хінгідрону; температура 293 К. При приготуванні сорбенту з реакційних розчинів, що містили гідроксид чи гідрокарбонат натрію, у поглинальний розчин, крім карбонату натрію, вводили додаткові кількості гідроксиду або гідрокарбонату натрію. Тобто випробовування активності олігомеризованого хінгідрону здійснювали за однакового мольного співвідношення гідроксиду і гідрокарбонату натрію в поглинальному розчині, яке дорівнювало 1:1. Результати досліджень показали, що активність поглинальних розчинів, виготовлених з олігомерів, синтезованих в розчинах гідроксиду і карбонату натрію, мало різняться між собою і є значно більшими від активності поглинального розчину, виготовленого на основі олігомеру, отриманому в середовищі гідрокарбонату натрію.

Дослідження кінетичних особливостей полімеризації хінгідрону в лужному розчині і ідентифікація отриманих продуктів дали можливість пояснити виявлену авторами підвищену окисну і селективну дію олігомеру хінгідрону щодо сорбованого сірководню, а також простежити зв'язок між оптимальними умовами приготування поглинального розчину і тими змінами, яких зазнає хінгідрон у поглинальному розчині. Хінгідрон в лужному розчині дисоціює на аніон-радикали семіхінону [1], які з катіонами натрію утворюють асоціати, що інтерпретуються як іонні пари [2]. Асоціат аніон-радикалу з проти іоном (катіон натрію) є нейтральним радикалом. Оскільки з

однієї молекули хінгідрону утворюються два аніон-радикали, то для отримання нейтральних асоціатів (іонних пар) необхідні два катіони лужного металу. Очевидно, що саме за мольного співвідношення гідроксид натрію : хінгідрон 2:1 відбувається практично повна нейтралізація аніон-радикалів і тим самим нівелюється взаємне відштовхування заряджених частинок (аніон-радикалів). Завдяки цьому в розчині можлива взаємодія між аніон-радикалами з утворенням олігомеру хінгідрону. Нестача або надлишок лугу щодо стехіометрії реакції утворення іонних пар буде призводити до зростання ролі кулонівських сил в процесах, що протікають в рідкій фазі. За нестачі лугу нейтралізація аніон-радикалів буде неповною, а за його надлишку можливе утворення позитивно заряджених іонних трійників типу катіон-семіхінон-катіон. Вплив кисню позитивно впливає на перебіг процесу олігомеризації, оскільки за його присутності вихід аніон-радикалів із хінгідрону зростає [3]

Результати досліджень впливу температури олігомеризації хінгідрону на хемосорбційні властивості поглинального розчину показали, що активність абсорбенту практично не залежить від температури полімеризації хінгідрону в межах 288-313 К. Подальше підвищення температури призводить до зменшення активності поглинального розчину.

Таким чином, виконані дослідження дали можливість встановити та теоретично обґрунтувати оптимальні умови приготування поглинального розчину, яке технологічно проводиться в дві стадії. Отримані результати були використані під час проектування промислових установок для очистки газів від сірководню. Основні лабораторні результати були підтверджені в реальних виробничих умовах.

Список літератури

1. Абсорбция сероводорода из газа хинонным методом в камере с S-образными разбрызгивателями / В.Т.Яворский, В.Ф.Мельник, Я.А.Калымов и др. // Прикл. химия, 1976.-№9.-С.2110-2112.
2. Знак З.О., Яворский В.Т., Левашова В.Л. Процесс полимеризации хингидрона в щелочной среде // Кинетика и катализ, 1990.-Т.31, вып.1.-С.197-202.
3. Худяков И.В., Кузьмин В.А. Короткоживущие феноксильные и семихиноновые радикалы // Успехи химии, 1975.-Т.44, вып.10.-С.1748-1774.

Исследовано влияние условий приготовления поглотительного раствора для очистки газов от сероводорода на хемосорбционные свойства абсорбента по отношению к сероводороду. Показано, что активность абсорбента значительно повышается, если вместо хингидрона как окислителя хемосорбированного сероводорода использовать продукт его олигомеризации, выход которого зависит от соотношения хингидрон : щелочь, а также наличия кислорода в реакционной системе.

Influencing of preparation conditions of absorption solution for gases clearance from hydrogen sulphide on chemosorption property of absorbents in respect to hydrogen sulphide is investigated. It is shown that activity of absorbent is considerably higher, if instead of quinhydrone as a oxidizer of sulphure hydrogen to make use of proddakt its oligomerization, a going out which depends on correlation quinhydrone:lye, and also from presence to oxygen in reactionary system.